

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-133122

(43)Date of publication of application : 17.08.1982

(51)Int.Cl.

C08G 59/68
C08G 59/42

(21)Application number : 56-018011

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 12.02.1981

(72)Inventor : HAYASE SHUJI
SUZUKI SHIYUICHI

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a curable resin composition having excellent workability and useful as an electrical insulating material, by compounding an acid anhydride, an epoxy resin, a curing catalyst comprising a specific aluminum complex, and a cure accelerator comprising a specific organic silicon compound.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by compounding (A) 100pts.wt. of an epoxy resin (e.g. bisphenol A-type epoxy resin) with (B) 10W 90pts. of an acid anhydride (e.g. phthalic anhydride), (C) 0.0001W5pts. of an aluminum complex having at least one β -keto ester as a ligand (e.g. triethylacetoacetato-aluminum) and (D) 0.0001W5pts. of an organic silicon compound having at least one hydrolyzable group bonded directly to silicon atom[e.g. triphenyl(methoxy)-silane].

EFFECT: It has excellent electrical properties and crack resistance, and high storage stability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE (USPTO)

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—133122

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 59/68
59/42

識別記号

庁内整理番号
7342—4 J
7342—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)8月17日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 硬化性樹脂組成物

① 特 願 昭56—18011

② 出 願 昭56(1981)2月12日

⑦ 発 明 者 早瀬修二

川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑦ 発 明 者 鈴木脩一

川崎市幸区小向東芝町1番地東
京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑧ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社
川崎市幸区堀川町72番地

⑨ 代 理 人 弁理士 津国肇

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 酸無水物と、エポキシ樹脂と、少なくとも1個のβケトエステルを配位子として有するアルミニウム錯体の硬化触媒、及び少なくとも1つ、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の硬化促進剤とを含んで成る硬化性樹脂組成物。
2. 該硬化触媒の組成比が、エポキシ樹脂成分に対し0.0001～5重量多である特許請求の範囲第1項記載の硬化性樹脂組成物。
3. 該硬化促進剤の組成比が、エポキシ樹脂成分に対し0.0001～5重量多である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電気的特性、耐クラック性にすぐれるとともに、貯蔵安定性が良好でかつ硬化速度を

広い範囲で調節し得るエポキシ樹脂系の熱硬化性樹脂組成物に関する。

近年、電気機器の記録処理において、作業性の改善、作業工程の簡素化のために、一成分系であつて貯蔵安定性に富みかつ適度の硬化速度を有する低粘度のエポキシ樹脂系の樹脂組成物に対するニーズが強まっている。

ところで、エポキシ樹脂の硬化剤としては各種のものが知られているが、そのうち酸無水物を用いると、得られる樹脂組成物の低粘度化を図り得るうえ、電気的特性、機械的特性にすぐれた硬化樹脂を得ることができる。しかしながら、この場合、硬化反応を進めるに当り比較的高い温度と長時間を要するという欠点があつた。

本発明者らは、上記のような欠点を解消するために鋭意研究を重ねた結果、酸無水物—エポキシ樹脂系に、少なくとも1個のβケトエステルを配位子として有するアルミニウム錯体と少なくとも1つケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物とを添加配合すると、低粘度では

非常に良好な貯蔵安定性を示しかつ高温では速やかに硬化反応を進行せしめ、しかもこの硬化反応が該有機ケイ素化合物の配合量によつて広い範囲で調節でき、かつ得られた硬化エポキシ樹脂系が電気的特性、耐クラック性、機械的強度にもすぐれるとの事実を見出し本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、作業性がよくかつ電気絶縁材料として言及、注型、成形、接着などに用いて有用なエポキシ樹脂系の熱硬化性樹脂組成物の提供を目的とするものである。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、酸無水物と、エポキシ樹脂と、少なくとも1個のβ-ケトエステルを配位子として有するアルミニウム錯体の硬化触媒、及び少なくとも1つケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の硬化促進剤を含んで成ることを特徴とする。

本発明樹脂組成物の1組成分を成す酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒ

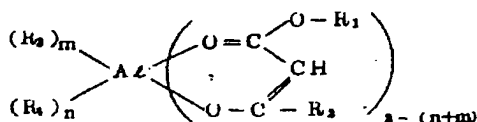
ドロフタル酸、無水ドデシニルコハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、クロレンジイック酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ピロメリット酸無水物などがあげられる。これら酸無水物の組成比は、特別限定されることはないが、通常、エポキシ樹脂成分に対し10~90重量部の範囲にあることが好ましい。

本発明樹脂組成物の他の一組成分をなすエポキシ樹脂としては例えば次のようなものが挙げられる。即ちビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシールイソシアネートやヒダントインエポキシの如き含複素環エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコール-ジグリシジルエーテルやペンタエリスリトール-ポリグリシジルエーテルなどの脂肪族系エポキシ樹脂、脂肪族もしくは芳香族カルボン酸とエピクロルヒ

ドリンとの反応によつて得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、オルソ-アリル-フェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのそれぞれの水酸基のオルソ位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などである。ここで、すべてのエポキシ樹脂は、HO-Si結合を有するシリコン化合物により加速硬化を示すが、特に脂環式内部エポキシ樹脂に対しての加速効果は非常に大きい。

つぎに、本発明において硬化触媒として用いるアルミニウム錯体は、少なくとも1個のβ-ケトエステルを配位子として有することを特徴とする。

すなわち、それは次式：



(式中、 R_1, R_2, R_3, R_4 は同じであつても異つていてもよく、炭素原子数1~10個のアルキル基；ベンジル基、フェニル基、メトキシフェニル基等の芳香族基をわし、 n, m は、0, 1, 2の数を表わす。)

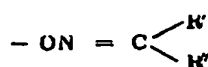
で示されるアルミニウム錯体である。

例えば、ビス(エチルアセトアセタト)アセチルアセトナトアルミニウム、トリスエチルアセトアセタトアルミニウム、トリスn-プロピルアセトアセタトアルミニウム、トリスブチルアセトアセタトアルミニウム、トリスペンチル1-フェニルアセトアセタトアルミニウム、トリスフェニル3-オキソピロパノエイトアルミニウム、トリスエチル4-メチル3-オキソピロパノエイトアルミニウム、トリスプロピル4-ジメチル3-オキソピロパノエイトアルミニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセタトアルミニウムなどがあげられる。

該硬化触媒は、エポキシ樹脂成分に対し0.0001~5重量部添加配合される。該組成比が0.0001

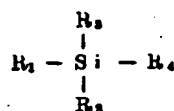
重量多未満の場合には、硬化反応は充分速やかに進行せずまた5重量多を超えると逆に貯蔵安定性が低下する。

本発明の樹脂組成物の硬化促進剤として用いられる有機ケイ素化合物は、少くとも1つケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有することを特徴とする。ここでいう「加水分解性基」とは、ケイ素原子に直接結合した残基で、水の存在下一定の温度以上で加水分解してシラノール性水酸基($\equiv \text{Si}-\text{OH}$)を生成する残基であり、例えば炭素原子数1~10個のアルコキシ基；フェノキシ基、トリオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンゾルオキシ基、パラクロルフェノキシ基等のアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ペンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基等のアシルオキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基等のアルケニルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキシ基；次式



(式中、 R' 、 R'' は同じであつても異なつていてもよく、炭素原子数1~10個のアルキル基である。)で表わされる残基などである。

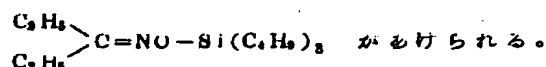
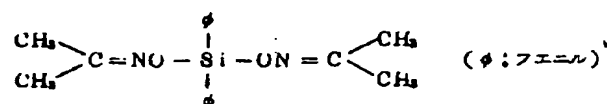
このような硬化促進剤として用いる有機ケイ素化合物は、一般式：



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は同じであつても異なつていてもよく、炭素数1~10個のアルキル基；フェニル基、シアノフェニル基、メトキシフェニル基等の芳香族基；前述の加水分解性基を決らし、このうち少くとも1個は加水分解性基である。)

で示され、例えば、トリフェニル(メトキシ)シラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニル(エトキシ)シラン、ジフェニル(メチル)メ

トキシシラン、フェニル(ビニル)(メチル)(メトキシ)シラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリ(パラメトキシフェニル)メトキシシラン、ジフェニル(エチル)(エトキシ)シラン、ジフェニル(プロピル)(エトキシ)シラン、ジフェニル(メチル)(アセトキシ)シラン、ジフェニルジプロピオニルオキシシラン、(トリフェニルアセトキシ)シラン、トリ(パラニトロフェニル)(メトキシ)シラン、フェニルジビニル(プロポキシ)シラン、2-ブテニルジフェニル(メトキシ)シラン、ジ(2-ペンテニル)(フェニル)(エトキシ)シラン、フェニルジプロピル(メトキシ)シラン、トリ(パラメトキシフェニル)(エトキシ)シラン、パラメチルベンジルトリメトキシシラン、ジ(パラクロルフェニル)ジエトキシシラン、トリエチル(メトキシ)シラン、トリプロピル(メトキシ)シラン、トリブチル(エトキシ)シラン、トリイソブチル(アセトキシ)シラン、



これら有機ケイ素化合物は、エポキシ樹脂に対し0.0001~5重量多添加配合される。該組成比が0.0001重量多未満の場合には、硬化反応は速やかに進行せずまた5重量多を超えるとその貯蔵安定性が低下する。

本発明に係る無硬化性樹脂組成物は各成分の組成比の選択などにより粘度は異なるがいわゆる無溶剤型として、注型、含浸、成形用などに適するばかりでなく、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの低沸点溶媒にも容易に溶解する。従つてガラスクロスや紙などへの含浸塗着も容易となるため積層板形成用にも使用しうる。また本発明の樹脂組成物は各成分の相溶性も良好なため熱硬化した場合も均一

な組織を形成する。しかも硬化樹脂はすぐれた電気的絶縁特性、機械的特性を維持する。ここで硬化樹脂が高温でもすぐれた電気絶縁特性を有するのはアルミニウム錯体の硬化触媒や有機ケイ素化合物の硬化促進剤の作用によりエポキシのホモ重合によるエーテル結合と酸無水物との共重合エステル結合を含むに至ることによると考えられる。

本発明に係る樹脂組成物は無溶剤型ないし易溶解性などに伴なり取扱ひ易さと相俟つて含浸、注型用または積層板用などとして用ゐるものである。

以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例 1～4

テツソノックス 221 (商品名、テツソ(株)製の脂環式エポキシ樹脂)、エピコート 152 (商品名、シエル化学(株)製のノボラック型エポキシ樹脂)、エピクロン 830 (商品名、大日本インキ(株)製のビスフェノール F 型エポキシ樹脂)、QH200 (商品名、大日本インキ(株)製酸無水物)、硬化触媒としてトリスエチルアセトアセトアルミニウム、硬化促進剤としてジフェニルジメトキ

シラン及び QI 3037 (商品名、東レシリコン(株)製の SiOCH_3 を有する有機ケイ素化合物)をそれぞれ表 1 に示した組成比(重量部)に配合し、比較例を含めて 7 種類の樹脂組成物を調製した。

表 1

成分・組成比(重量部)	テツソノックス 221	エピコート 152	エピクロン 830	QH200	トリスエチルアセトアセトアルミニウム	QI 3037	2-フェニルプロピルアルコール	ゲル化温度(℃)	ゲル化時間(秒)	貯蔵安定性(日)
実施例 1	—	—	5.8	4.2	0.5	—	—	155	121	30日以上
2	60	—	—	40	0.25	—	—	150	29	—
3	—	57	—	43	0.5	—	—	140	102	—
4	59	—	—	41	0.1	0.5	—	150	85	—
比較例 1	—	—	5.4	4.6	1.0	—	—	150	>300	—
2	47	—	—	53	0.5	—	—	150	>300	—
3	—	—	5.4	4.6	—	—	0.25	150	110	5日

これら樹脂組成物につき、ゲル化時間及び貯蔵安定性を調べた。ゲル化時間は、樹脂組成物をそれぞれ表 1 に示した温度下に放置してゲル化するまでの時間(秒)で表わした。また、貯蔵安定性は、樹脂組成物の粘度が常温(20℃)下において10倍になるまでの日数で表わした。以上の結果を表 1 に一括して示した。

表 1 から明らかなように、エポキシ樹脂—酸無水物系に硬化触媒としてトリスエチルアセトアセトアルミニウムのみを配合した樹脂組成物(比較例 1～2)のゲル化時間は、150℃で300秒以上であるのに対し、本発明の樹脂組成物(実施例 1～4)は硬化反応を著しく促進するとともにその貯蔵安定性もすぐれていることが判明した。また、比較例 3 は、そのゲル化時間が110秒と短い、その貯蔵安定性も悪く、本発明樹脂組成物に劣るものであつた。

実施例 5～8

エポキシ樹脂としてエピクロン 830、テツソノックス 221、シヨーダイン 540 (商品名、

昭和電工(株)製脂環式エポキシ樹脂)、酸無水物としてQH200、硬化触媒としてトリスセコンダリーブチルアセトアセトアルミニウム、硬化促進剤としてT8H165(商品名、東芝シリコン(株)製のトリフェニルメトキシシラン)を用いて表2に示した組成比(重量部)の樹脂組成物を、比較例も含めて6種類調製した。

これらの樹脂組成物を90℃で8時間、更に表2に併記した150℃又は180℃で12時間硬化した。得られた硬化樹脂につき180℃における誘電正接($\tan \delta$;%)を測定し、その結果を一括して表2に示した。

表 2

	成分・組成比(重量部)						硬化温度(℃)	誘電正接(%)
	エポコート828	ビスフェノールA系エポキシ樹脂	QH200	トリフェニルメトキシシラン	トリスセコンダリーブチルアセトアセトアルミニウム	T8H165		
実施例5	60	—	40	—	0.5	—	180	2.6
76	—	70	30	—	0.25	—	150	1.7
77	30	40	30	—	—	1.0	7	2.1
78	—	35	50	25	0.5	—	7	3.7
比較例4	60	—	40	—	—	—	180	5.0
75	30	40	30	—	—	—	150	4.9

表2から明らかなように、本発明に係る樹脂組成物(実施例5~8)の場合は、比較例4~5の場合に比べて同じ硬化条件下にあつても誘電正接が小さく、すぐれた電気絶縁特性を備えることが判明した。

実施例9

エポコート828(商品名、シエル化学(株)製のビスフェノールA系エポキシ樹脂)30重量部、エポコート1001(商品名、シエル化学(株)製のビスフェノールA系エポキシ樹脂)50重量部、エポコート152:20重量部、QH200:60重量部、トリスイソプロピルアセトアセトアルミニウム1重量部、及びジフェルジエトキシシラン3重量部をメチルエチルケトン40重量部に60℃で溶解した。得られた樹脂溶液を、厚み0.13mm、幅19mm、長さ1m(縦幅40本/19mm、横38本/25mm)のガラスに塗着した後、上方100℃、中央部120℃、下方90℃に温度分布する高さ1mのたて型炉に1.5mm/分の速度で通し、樹脂被着量39%のBステージテープを作

成した。このBステージテープは、取扱いやすく、巻取後165℃で10時間加熱処理したところ残りのない緻密な絶縁組織を形成した。この絶縁組織につき、180℃における体積抵抗率、誘電率、誘電正接を測定したところ表3に示した結果を得た。

また、このBステージテープは3ヶ月以上安定であつた。

表 3

体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	5.2×10^{13}
誘電率	4.1
誘電正接(%)	2.5

THE END OF THE WORLD,